

Rec'd PCT/PTC 27 SEP 2004

PCT/JP2004/001358
19.5.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

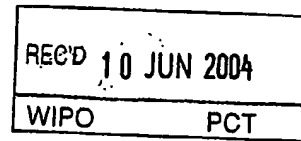
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月13日
Date of Application:

出願番号 特願2003-068579
Application Number:
[ST. 10/C]: [J.P.2003-068579]

出願人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

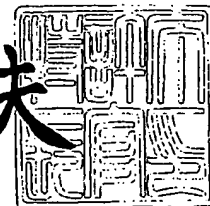


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3035685

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0009230

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00

【発明の名称】 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

【氏名】 足立 芳史

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

【氏名】 北野 貴洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

【氏名】 藤丸 洋圭

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

【氏名】 池内 博之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社
社日本触媒内

【氏名】 和田 克之

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 柳田 浩

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 32770

【出願日】 平成15年 2月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、下記式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が0.60以上である粒子状吸水剤。

式1

(塩濃度吸収指数) = (一定塩濃度水に対する4.83 kPaでの加圧下吸収倍率) / (一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率)

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である。

【請求項 2】 第二塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.10質量%塩化ナトリウム水である)が0.80以上である、請求項1記載の粒子状吸水剤。

【請求項 3】 第三塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.30質量%塩化ナトリウム水である)、第四塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.50質量%塩化ナトリウム水である)、第五塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.70質量%塩化ナトリウム水である)、第六塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.90質量%塩化ナトリウム水である)の何れかが0.90以上である、請求項1または2記載の粒子状吸水剤。

【請求項 4】 平均塩濃度吸収指数(第1塩濃度吸収指数から第6塩濃度までの平均)が0.90以上である、請求項1から3の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 5】 平均塩濃度吸収指数の標準偏差が0~0.100の範囲である請求項4に記載の粒子状吸水剤。

【請求項 6】 下記式2で規定される耐塩性指数において、第一耐塩性指数が0.40以上である、請求項1から5の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

式2

(耐塩性指数) = (一定塩濃度での無荷重下吸収倍率) / (イオン交換水に対す

る無荷重下吸収倍率)

ただし、第一耐塩性指数は式1で、一定塩濃度が0.10質量%塩化ナトリウム水溶液である。

【請求項7】 0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無荷重下吸収倍率(60分値)が15~27g/gである、請求項1から6の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項8】 0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する加圧下吸収倍率(60分値)が15~27g/gである、請求項1から7の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項9】 水不溶性微粒子をさらに含む、請求項1から8の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項10】 水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、850 μ m未満で106 μ m以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、イオン交換水に対する4.83kPaでの加圧下吸収倍率(60分値)が50g/g以上である粒子状吸水剤。

【請求項11】 イオン交換水に対する2.07kPa下でのゲル通液指数が15以上である請求項1から10の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項12】 0.30質量%塩化ナトリウム水溶液に対する2.07kPa下でのゲル通液指数が50以上である請求項1から11の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項13】 0.70質量%塩化ナトリウム水溶液に対する4.83kPa下でのゲル通液指数が15以上である請求項1から12の何れか一つに記載の粒子状吸水剤。

【請求項14】 請求項1から13の何れか一つに記載の粒子状吸水剤を含む、糞、尿ないし血液吸収のための衛生材料。

【請求項15】 該衛生材料中の吸収層において、下記式3で規定されるコア濃度が0.3~1.0である請求項14記載の衛生材料。

式3 (コア濃度比) = (吸水剤の質量) / ((吸水剤の質量) + (繊維材料の質量))

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤に関するものであり、さらに詳しくは、尿の塩濃度に関係なく安定的に液を吸収し、優れた吸収性能を実使用でも発揮する吸水剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、紙おむつや生理用ナプキン、いわゆる失禁パットなどの衛生材料には、その構成材として、体液を吸水させることを目的とした吸水性樹脂が幅広く使用されている。吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋重合体等が知られている。

【0003】

このような吸水性樹脂は、体液などの水性液体に接した際に優れた吸液量や吸水速度、ゲル強度、ゲル通液性、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力などに優れた物性を備えることが要求されている。さらに、近年は、非常に粒度分布が狭い吸水性樹脂粉末や、吸収倍率が高く水可溶分が少ない吸水性樹脂粉末が求められ、加圧下吸収倍率や加圧下通液性などの高いことが必須に求められるようになってきている。

例えば、これら吸水性樹脂の諸物性を規定した多くのパラメーター特許や測定法も下記特許文献1～24のように出願されている。

特許文献1（米国再発行特許32649号）では、ゲル強度、可溶分、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。特許文献2（英国特許2267094B号）では無加圧通液性、吸水速度、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。特定の粒度分布を規定した技術として特許文献3～6（米国特許5051259号、米国特許5419956号、米国特許6087002号、欧州特許62

9441号)なども提案されている。

また、各種荷重での加圧下吸水倍率に優れた吸水性樹脂やその測定法も多く提案され、加圧吸水倍率単独ないし他の物性との組み合わせた吸水性樹脂が特許文献7～16(欧州特許0707603号、欧州特許0712659号、欧州特許1029886号、米国特許5462972号、米国特許5453323号、米国5797893号、米国特許6127454号、米国特許6184433号、米国特許6297335号、米国再発行特許Re37021号)などが提案されている。

また、物性低下の耐衝撃性に優れた吸水性樹脂が特許文献17、18(米国特許5140076号、米国特許6414214B1号)などに提案されている。粉塵量を規定した吸水性樹脂が特許文献19(米国特許5994440号)などに提案され、着色の少ない吸水性樹脂が特許文献20(米国特許6444744号)などに提案されている。耐尿性についてL-アスコルビン酸水溶液などへのゲル耐久性や吸水能に優れた吸水性樹脂が特許文献21、22(米国特許6194531号、欧州特許0940148号)で提案され、通気性に優れた吸水性樹脂が特許文献23(欧州特許1153656号)で提案されている。残存モノマーの少ない吸水性樹脂が特許文献24(欧州特許0605215号)に提案されている。

さらに特定の物性を持った吸水性樹脂が特定物性や構成ないしポリマー濃度の吸水性物品(おむつ)に好適であることが、特許文献25～35(米国特許5147343号、米国特許5149335号、欧州特許532002号、米国特許5601452号、米国特許5562646号、米国特許5669894号、米国特許6150582号、国際特許WO02/053198号、米国特許5843059号、米国特許公開2001/4951号)などに提案されている。

【0004】

これら多くの物性に着目されて開発されてきた吸水性樹脂はこれらの物性をターゲットないしスペックしたものも製造され使用されてきてはいるが、これら特定物性(性能)をコントロールしても、いまだ紙おむつなどの実使用にでは十分な性能を発揮しているとは言い難いという問題があった。特に、吸水性樹脂の使

用量を増加させ、代わりに繊維材料を減らした濃度（高い吸水性樹脂の濃度）での衛生材料では実使用に十分な性能を発揮しているとは言えなかった。

- 【特許文献1】 米国再発行特許32649号
- 【特許文献2】 英国特許2267094B号
- 【特許文献3】 米国特許5051259号
- 【特許文献4】 米国特許5419956号
- 【特許文献5】 米国特許6087002号
- 【特許文献6】 欧州特許0629441号
- 【特許文献7】 欧州特許0707603号
- 【特許文献8】 欧州特許0712659号
- 【特許文献9】 欧州特許1029886号
- 【特許文献10】 米国特許5462972号
- 【特許文献11】 米国特許5453323号
- 【特許文献12】 米国特許5797893号
- 【特許文献13】 米国特許6127454号
- 【特許文献14】 米国特許6184433号
- 【特許文献15】 米国特許6297335号
- 【特許文献16】 米国再発行特許Re37021号
- 【特許文献17】 米国特許5140076号
- 【特許文献18】 米国特許6414214B1号
- 【特許文献19】 米国特許5994440号
- 【特許文献20】 米国特許6444744号
- 【特許文献21】 米国特許6194531号
- 【特許文献22】 欧州特許0940148号
- 【特許文献23】 欧州特許1153656号
- 【特許文献24】 欧州特許0605215号
- 【特許文献25】 米国特許5147343号
- 【米国特許26】 米国特許5149335号
- 【米国特許27】 欧州特許0532002号

- 【米国特許28】 米国特許5601452号
【特許文献29】 米国特許5562646号
【特許文献30】 米国特許5669894号
【特許文献31】 米国特許6150582号
【特許文献32】 国際特許WO02/053198号
【特許文献33】 欧州特許0937739号
【特許文献34】 米国特許5843059号
【特許文献35】 米国特許公開2001/49514号

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、従来の数多く物性（吸水速度、無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、ゲル強度、耐久性、可溶分、粒度など）に着目した吸水性樹脂が開発され使用されてきたにもかかわらず、これらの物性の制御ないし設計でも十分な実使用で十分な製造を発揮できなかった吸水性樹脂において、実使用にも好適な吸水性樹脂を与えることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく検討した結果、本発明は尿の塩濃度の差に注目した。すなわち、吸水性樹脂の諸物性は尿をモデルとした、生理食塩水（0.9質量（質量）%塩化ナトリウム水溶液）ないし各種人工尿が提案され、その中でも人尿尿組成は上記の各特許においてまちまちであるのが実情である。この事実からも理解できることであるが、実際の尿の組成は一定ではなく、生活環境、食生活、年齢、季節、さらに同じ人でも時間や体調によって刻々と大きく変化しているのが実情である。

従来の吸水性樹脂の問題点を鋭意検討した中で、吸水性樹脂の評価ではモデルとして一定の吸水液（生理食塩水、人工尿など）を使用して評価して物性を決定したという問題点、すなわち、尿の組成の変化に対応できないため、従来の吸水性樹脂は実使用で十分な性能を発揮できなかったことが見出された。

実際に成人尿の場合ではイオン強度としては0.8～1.0質量%の塩化ナトリウム水溶液とほぼ同等であるのに対し、乳幼児の場合では0.3～0.7質量%

の塩化ナトリウム水溶液とほぼ同等であり、特に新生児尿の場合は0.2～0.4質量%の塩化ナトリウム水溶液とほぼ同等であることを見出した。そして、従来、吸水性樹脂の物性を生理食塩水（0.9質量%）で評価していたが、実際の尿の塩濃度に対応していなかったため、必ずしも生理食塩水による吸水性樹脂の評価結果が実使用に対応していない原因であることを見出された。

また、一点から排尿された尿はオムツ中で拡散するにつれて、吸水性樹脂でイオン交換されて塩濃度が徐々に変化（低下）しており、そのオムツ中での拡散に伴う尿の塩濃度変化が実使用での十分な物性を与えない原因であることを見出した。

【0006】

本発明は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、従来の数多くの物性の中でも何ら着目されていなかった、塩濃度による吸水倍率の差、それも特定の加圧下における加圧下吸水倍率の変化がおむつでの実使用に大きな影響を与えることを見出した。そして、塩濃度の変化によらず一定の吸収（加圧下吸収）と通液性を与える吸水剤が従来のモデル以上の優れた吸水剤であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は下記の新規な吸水剤を与える。

【0008】

本発明は、水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、850 μ m未満で106 μ m以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、下記式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が0.60以上である粒子状吸水剤である。

式1

$$(\text{塩濃度吸収指数}) = (\text{一定塩濃度水に対する} 4.83 \text{ kPaでの加圧下吸収倍率}) / (\text{一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率})$$

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である、吸水剤を与える。

また、本発明は、水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分と

する粒子状吸水剤であって、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、

イオン交換水に対する4.83kPaでの加圧下吸収倍率(60分値)が 50g/g 以上である粒子状吸水剤を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる吸水剤について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜実施し得る。

【0010】

(水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂)

本発明において吸水剤とは、吸水性樹脂を主成分として必要により若干の添加剤や水を含んだ特定物性以上のものであり、吸水剤中で通常50～100質量%、好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは85～100質量%、特に好ましくは95～100質量%が吸水性樹脂よりなり、その形状は後述の粒子状である。

本発明で吸水性樹脂とは、水膨潤性かつ実質水不溶性の架橋重合体で、アニオン性、ノニオン性、またはカチオン性の実質水不溶性ヒドロゲルを形成する従来公知の水膨潤性架橋重合体のことである。これら吸水性樹脂は重合体の内部架橋以外に表面がさらに架橋ないし処理されていてもよく、それらを総称して本発明では吸水性樹脂と呼ぶが、必要により、吸水性樹脂と、表面がさらに架橋された吸水性樹脂と、呼び分ける場合がある。

本発明で水膨潤性とはイオン交換水中において必須に 5g/g 以上、好ましくは $50\sim1000\text{g/g}$ という多量の水を吸収することを指す。また、本発明で実質水不溶性とは吸水性樹脂中の水可溶性成分(水溶性高分子)が0～50質量(重量)%、好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下のことを指す。(なお、これら測定法は後述の実施例で規定)。

【0011】

本発明で吸水性樹脂は1種または混合物でも用いられるが、中でも酸基含有の吸水性樹脂、さらには、カルボン酸またはその塩であるカルボキシル基含有の吸水性樹脂の1種またはその混合物が好ましく、典型的にはアクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする単量体を重合することにより得られる架橋重合体、すなわち、必要によりグラフト成分を含むポリアクリル酸塩架橋重合体が主成分とされる。

本発明で吸水性樹脂はその構成単位としてアクリル酸0～50モル%およびアクリル酸塩100～50モル%（但し、両者の合計量は100モル%以下とする）の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸10～40モル%およびアクリル酸塩90～60モル%（但し、両者の合計量は100モル%以下とする）の範囲がより好ましい。なお、この酸と塩とのモル比を中和率と呼ぶ。

上記塩を形成させるための吸水性樹脂の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよい。中和の塩としては、（ポリ）アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。

また、本発明で用いるアクリル酸は重合促進や低着色の面から、p-メトキシフェノール（別称、ヒドロキノンモノメチルエーテル）を含有することが好ましく、その含有量はアクリル酸に対して必須に200質量ppm以下、好ましくは10～160質量、さらには20～140質量ppm、よりさらには30～120質量ppm、40～100質量ppm、50～90質量ppmのp-メトキシフェノールが用いられる。また、アクリル酸中のプロトアネモニンおよび／またはフルフラールの含有量は20質量ppm以下、さらには10質量ppm以下、特に5質量ppm以下とされる。

【0012】

本発明における吸水性樹脂を得るための水溶性不飽和単量体は実質アクリル酸（塩）のみでもよいし、上記アクリル酸（塩）以外の不飽和単量体で吸水性樹脂を得てもよいし、また、他の不飽和単量体をアクリル酸（塩）と併用してもよい。アクリル酸（塩）以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具

体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。

【0013】

本発明においては物性面から、主成分として用いるアクリル酸及びその塩を用いて、さらに必要により通常30モル%以下、好ましくは10モル%以下でその他の単量体を併用すればよい。

【0014】

本発明における吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記単量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、上記単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70質量%の範囲内が好ましく、20～60質量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、

併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0015】

水溶液重合の方法としては、双腕型ニーダー中で単量体水溶液を得られる含水ゲル状架橋重合体を碎きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体水溶液を供給し、重合して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。

【0016】

上記の重合を開始させる際には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤としてもよい。上記の還元剤としては例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら重合開始剤の使用量は残存モノマーや吸水特性などの物性面から通常0.001~2モル%(対単量体)、好ましくは0.01~0.1モル%である。

【0017】

また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。なお、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、15~130℃の範囲が好ましく、20~120℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間や重合圧力も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

【0018】

本発明における吸水性樹脂は、その内部に架橋構造を有する(いわゆる内部架橋)。前記内部架橋は、架橋剤を使用しないで形成させたもの(自己架橋型)であってもよいが、一分子中に2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を

有する架橋剤（内部架橋剤）を共重合又は反応させて形成させたものがさらに好ましい。

【0019】

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる

これら内部架橋剤は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0020】

これら内部架橋剤の使用量は物性面から前記単量体（内部架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001～2モル%、より好ましくは0.005～0.5モル%、さらに好ましくは0.01～0.2モル%、特に好ましくは0.03～0.15モル%の範囲内とされる。

【0021】

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を吸水性樹脂内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または

中和後に反応系に添加するようにすればよい。

【0022】

なお、上記重合に際しては、反応系に、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子0～50質量%（対単量体）や、その他0～10質量%の、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；各種界面活性剤；キレート剤；次亜燐酸（塩）等の連鎖移動剤などを添加してもよい。

【0023】

上記重合工程において得られた含水ゲル状架橋重合体は重合と同時にまたは別途に乾燥され、その乾燥は通常60～250℃、好ましくは100℃～220℃、さらに好ましくは120～200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は重合体の表面積、含水率、乾燥機の種類などに依存し、通常1分～3時間さらには10分～2時間の範囲で目的とする含水率になるよう選択される。本発明における吸水性樹脂の含水率（吸水性樹脂中に含まれる水分量で規定／吸水性樹脂1gが180℃で3時間の乾燥減量で測定）は特に限定されないが、得られる吸水性樹脂製品の物性面から室温でも流動性を示す粉末であり、より好ましくは0.2～30質量%、さらに好ましくは0.3～15質量%、特に好ましくは0.5～10質量%の粉末状態である。（なお、30%以下などの少量の水を含む場合も本発明では吸水性樹脂と総称する）。

【0024】

本発明にかかる製造方法は、重合工程により得られた含水ゲル状架橋重合体を上記乾燥工程において乾燥した後、粉砕機で粉砕し粒子状吸水性樹脂にする粉砕工程を含む。このようにして得られた吸水性樹脂の粒子形状は、球状、破碎状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉砕工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。

本発明における吸水剤ないし吸水性樹脂は、微粉末（好ましくは106 μ m未満、より好ましくは150 μ m未満）の割合が少ない方が好ましく、具体的には10質量%未満、さらには3質量%未満、特に1質量%未満である。また、本発明

における吸水性樹脂は、粗大粒子（好ましくは $850\mu\text{m}$ 篩以上、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 篩以上）の割合が少ない方が好ましい。よって、本発明の吸水性樹脂は $850\sim 106\mu\text{m}$ の粒子（好ましくは $850\sim 150\mu\text{m}$ ）が $90\sim 100$ 質量、好ましくは $95\sim 100$ 質量%、さらには $98\sim 100$ 質量%の範囲とされる。

【0025】

かくして得られた吸水性樹脂粉末は通常さらに表面改質されて本発明の吸水剤とされる。本発明での表面改質とは、粒子の表面ないしその近傍（数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ の表層）をさらに架橋処理するか、無機粉末など不活性添加剤で被覆処理することを指す。

【0026】

物性面から考慮すると、表面改質剤（表面架橋剤や、水不溶性微粒子など不活性添加剤）の使用量は、吸水性樹脂 100 質量部に対して $0.001\sim 10$ 質量部の範囲、好ましくは $0.01\sim 8$ 質量部の範囲、より好ましくは $0.05\sim 5$ 質量部、最も好ましくは $0.1\sim 2$ 質量部の範囲である。

【0027】

表面架橋は、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を粒子内部より高めて諸物性の改良を行う操作であり、種々の表面架橋剤（内部架橋剤に対しては第2架橋剤となる）を吸水性樹脂に加えて表面のみ架橋する。

【0028】

表面架橋剤としては、特に限定されないが、脱水反応性架橋剤が好ましく用いられる。ここに、脱水反応性とは、吸水性樹脂の官能基（特に表面近傍の官能基）と架橋剤とが脱水反応すること、好ましくは脱水エステル化および／または脱水アミド化すること、さらに好ましくは脱水エステル化することである。

このような脱水反応性架橋剤としては、具体的には例えば、吸水性樹脂がカルボキシル基を含有する場合は、多価アルコールなどのヒドロキシル基含有の架橋剤；多価アミンなどのアミノ基含有の架橋剤；アルキレンカーボネートやモノ、ジまたはポリのオキサゾリジノン化合物、3-メチル-3-オキセタンメタノール等のオキセタン化合物などの環状架橋剤であって、その環状架橋剤の開環反応に

伴ってヒドロキシル基やアミノ基を生成し該ヒドロキシル基やアミノ基が架橋反応を行う環状架橋剤；などが例示される。

【0029】

脱水反応性架橋剤をより一層具体的に述べると、例えば、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールなどの多価アルコール化合物；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン2-オンのアルキレンカーボネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール等のオキセタン化合物ならびに多価オキセタン化合物などである。これらの中でも本発明の効果を最大限に発揮するため多価アルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、(多価) オキセタン化合物から選ばれる脱水反応性架橋剤の1種以上が好ましく、多価アルコールを必須に用いることが特に好ましい。

【0030】

表面架橋剤としてはこれら脱水反応性架橋剤のほかに、エチレングリコールジグリシジルエーテル、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]などの多価アジリジン化合物；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、チタン、ジルコニウムなどの多価金属の非脱水反応性架橋剤；などが例示される。

【0031】

吸水性樹脂に表面架橋剤を混合する際には、水および／または親水性有機溶媒を用いてもよい。

【0032】

水の使用量は吸水性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～8質量部、さらに好ましくは1～5質量部の範囲で

ある。

【0033】

親水性有機溶媒としては例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類； ϵ -カプロラクタムのアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類；などが挙げられ、その使用量は、吸水性樹脂100質量部に対し0～10質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0～5質量部の範囲、さらに好ましくは0～3質量部の範囲である。

【0034】

表面架橋剤の混合方法は特に限定されるものではない。したがって、水や親水性有機溶媒、無機粉末などを、吸水性樹脂に対して別々に混合してもよいし、一括で混合してもよいし、数回に分けて混合してもよいが、好ましくは、これらの全てを予め混合した後に、この混合物を吸水性樹脂に添加し、その際、水溶液化しておくことがより好ましい。

【0035】

混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲で水不溶性微粒子粉末や界面活性剤、親水性ないし疎水性高分子化合物を共存させてもよい。

【0036】

上記種々の混合方法の中では、表面架橋剤と必要により水および／または親水性有機溶媒とを吸水性樹脂に滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは300 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。この際の水溶液の温度は、混合性や安定性の面から、0℃～沸点が好ましく、より好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～30℃である。混合前の吸水性樹脂粉末の温度は、混合性の面からみて、好ましくは0～80℃、より好ましくは40～70℃である。

【0037】

前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せる装置である。このような混合装置としては、例えば、円筒型

混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーディスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等である。

【0038】

この工程において、加熱処理を行う場合、処理時間は1～180分が好ましく、3～120分がより好ましく、5～100分が特に好ましい。加熱処理温度（熱媒温度ないし材料温度で規定）は100～250℃の範囲が好ましく、140～220℃の範囲がより好ましく、150～230℃の範囲がさらに好ましく、160～220℃の範囲が特に好ましい。

【0039】

加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機が例示される。

【0040】

本発明の製造方法で用いる表面改質では、表面架橋に加えて、あるいは、表面架橋は起さないで実質的には吸水性樹脂に反応しないという意味での不活性な界面活性剤、不活性な消臭剤や不活性な無機微粒子粉末などを用いてもよい。この場合に用いられる界面活性剤や不活性無機微粒子粉末としては、好ましくは、後述の無機ないし有機の微粒子や脂肪酸（例えば、長鎖脂肪酸ないし塩）などが使用され、その際には、表面架橋も同時または別途に行うことが好ましい。

【0041】

本発明において、吸水性樹脂の表面改質に用いられる添加剤としてのカチオン性高分子化合物は衛生材料への固定性などを向上でき、好ましくは質量平均分子量が2000以上で、さらに好ましくは5000以上、最も好ましくは10000以上である。吸水性樹脂の表面改質に用いられる添加剤としての有機化合物としては、脂肪酸ないしその塩、好ましくは長鎖脂肪酸ないしその塩である。カチオン性高分子化合物の混合は、単独あるいは溶液（水溶液）で添加され、好ましくは、カチオン性高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンイミン、ポ

リビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアミドアミンとエピクロルヒドリンの縮合物、ポリアミジン、ポリ(N-ビニルホルムアルデヒド)の部分加水分解物またはこれらの塩などが例示される。

【0042】

本発明においては、添加剤として水不溶性微粒子を用いると、吸水性樹脂の通液性や吸湿時の耐ブロッキング性などを改善することができる。水不溶性微粒子としては、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $1\mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下(粒子径は例えばコールターカウンター法で測定)の無機または有機の水不溶性微粒子が用いられる。具体的には酸化珪素(商品名、Aerosil、日本アエロジル社製)、酸化チタン、酸化アルミ、などが用いられる。混合は粉末混合(Dry-Blend)やスラリー混合で行われる。

これらの使用量は吸水性樹脂100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは0.001~5質量部、さらに好ましくは0.01~2質量部である。

(吸水剤の製造方法)

本発明での吸水剤の製造法の好ましい一例は、下記1~3などである。

(製法1) 上記のように重合、好ましくはメトキシフェノール前記存在下のプロトアネモネンの低減された単量体を用いて重合したポリアクリル酸(塩)系架橋重合体を前記の特定粒子径および下記特定無荷重下吸収倍率に制御したのち、表面改質、好ましく表面架橋されて得られた吸水剤の吸水倍率を0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無荷重下吸収倍率(60分値)が通常15~27g/g、好ましくは17~25g/g、さらに好ましくは18~22g/gの範囲まで架橋する方法。

(製法2) 上記のように重合、好ましくはメトキシフェノール前記存在下のプロトアネモネンの低減された単量体を用いて重合したポリアクリル酸(塩)系架橋重合体を前記の特定粒子径および無荷重下吸収倍率に無荷重下吸収倍率(60分値)を17~25g/g、好ましくは18~22g/g制御したのち、無機微粉末を上記の範囲で表面被覆する方法。

(製法3) 上記のように重合、好ましくはメトキシフェノール前記存在下のプロ

トアネモネンの低減された単量体を用いて重合したポリアクリル酸（塩）系架橋重合体を前記の特定粒子径および無荷重下吸収倍率に無荷重下吸収倍率（60分値）を17～25 g/g、好ましくは18～22 g/g制御したのち、脂肪酸ないしその塩で表面被覆する方法。

得られた吸水剤の吸水倍率を0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無荷重下吸収倍率（60分値）が通常15～27 g/g、好ましくは17～25 g/g、さらに好ましくは18～22 g/gの範囲まで架橋される。

従来、吸水剤（吸水性樹脂）において高倍率であることは当然であり、市販品では通常30 g/g以上であり、好ましくは35 g/g以上、さらには40 g/g以上のものが主流であったが、本発明では、あえて無加圧下吸水倍率を従来の吸水性樹脂より低倍率の狭い範囲に制御することで、本発明の新規な粒子状吸水剤を与える事が見出された。

さらに、同様に、表面処理後の吸水剤の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する加圧下吸収倍率（60分値）が15～27 g/g、好ましくは17～25 g/gであるように制御されることが好ましい。

吸水剤の吸水倍率の制御は、表面処理剤の量や反応条件などを適宜制御することで達成され、好ましくは表面表面処理前の吸水性樹脂の吸水倍率を40～15 g/g、さらには35～16 g/g、30～17 g/gの範囲に架橋密度を調整して重合し、その表面処理前の粒度を上記範囲に制御すればよい。

（本発明の吸水剤）

上記して得られた本発明の吸水剤は、4.83 kPaという高加圧下での加圧下吸水倍率（Absorbency against pressure/略称AAP）において、被吸収液の塩濃度の影響を殆ど受けないという優れた吸水剤である。すなわち、実用において、尿の塩濃度にかかわらず一定の吸水当量を示すため、使用時の塩濃度のふれやオムツ中での塩濃度の変化に拘らず、一定の吸水を示すために常に高物性を示す。

本発明の吸水剤は、水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、850 μm未満で106 μm以上（好ましくは150 μm以上）の粒子径を有する粒子が90～100質量%であり、より好まし

くは $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上、さらには98質量%以上とされる。また、吸水性樹脂の質量平均粒子径は、好ましくは $200\sim 700\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\sim 600\mu\text{m}$ である。

$150\mu\text{m}$ 未満の粒子が10質量%を超える場合、吸水時に血液や尿等の吸収体への液の拡散性が阻害され、また、吸収体としての使用時に空気との接触面積が増加するので吸水剤が可溶化しやすくなるので好ましくない。 $850\mu\text{m}$ を超える粒子が10質量%を超える場合は、吸水剤の吸水速度が遅くなるので好ましくない。

さらに、上記の特定の粒子径に加えて、本発明の吸水剤は塩濃度にかかわらず一定の加圧下吸収倍率を示す。加圧下吸収倍率は種類の塩濃度(0~0.90質量%の塩化ナトリウム水溶液)の吸収液で荷重4.83kPaで評価され、この特定の加圧下吸収倍率が最も実使用での尿の濃度の変化に対応していることが見出された。

すなわち、本発明の吸水剤は上記の特定粒度に加えて、さらに必須に下記式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が0.60以上である吸水剤である。

式1

$$(\text{塩濃度吸収指数}) = (\text{一定塩濃度水に対する} 4.83 \text{ kPaでの加圧下吸収倍率}) / (\text{一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率})$$

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である。

【0043】

第一塩濃度吸収指数は好ましくは0.70以上、さらに好ましくは0.80以上、より好ましくは0.90以上であり、特に好ましくは0.95以上である。第一塩濃度吸収指数が0.60未満である場合、尿の塩濃度の変化やオムツ中で尿拡散にともなう塩濃度の変化(低下)にともなって、吸水性樹脂(吸水塩濃度による加圧下吸収倍率の変化(フレ))が大きく、実使用での十分な性能を発揮できず好ましくない。第一塩濃度吸収指数の上限が高すぎても、同様の現状が見られ、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。(なお、上記の指数0.60は0.600と同義語であり、以下、塩濃度吸収指数な

いし耐塩性指数で少数点2桁のゼロは省略する)

さらに、好ましくは本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて下記の物性をさらに示すことで、より尿の塩濃度の変化やオムツ中での尿拡散にともなう塩濃度の変化(低下)に対しても安定的な尿の吸収を示す。

【0044】

すなわち、本発明の吸水剤は好ましくは、第二塩濃度吸収指数(上記の式1で該一定塩濃度水が0.1質量%塩化ナトリウム水である)が0.80以上である。第二塩濃度吸収指数は好ましくはより好ましくは0.90以上であり、特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。

また、本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、第三塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.3質量%塩化ナトリウム水である)、第四塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.5質量%塩化ナトリウム水である)、第五塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.7質量%塩化ナトリウム水である)、第六塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.9質量%塩化ナトリウム水である)の何れかが0.90以上である、吸水剤である。これら第三～第六塩濃度吸収指数において、その値は特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。

また、本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、平均塩濃度吸収指数(第1塩濃度吸収指数から第6塩濃度までの平均)が0.90以上であり、その値は特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。さらに、上記の平均塩濃度吸収指数の標準偏差は好ましくは0～0.100、より好ましくは0～0.50の範囲である。

また、本発明の吸水剤は、上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、下記式2で規定される耐塩性指数において、第一耐塩性指数が0.40以上である。

【0045】

トアネモネンの低減された単量体を用いて重合したポリアクリル酸（塩）系架橋重合体を前記の特定粒子径および無荷重下吸収倍率に無荷重下吸収倍率（60分値）を17～25 g/g、好ましくは18～22 g/g制御したのち、脂肪酸ないしその塩で表面被覆する方法。

得られた吸水剤の吸水倍率を0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無荷重下吸収倍率（60分値）が通常15～27 g/g、好ましくは17～25 g/g、さらに好ましくは18～22 g/gの範囲まで架橋される。

従来、吸水剤（吸水性樹脂）において高倍率であることは当然であり、市販品では通常30 g/g以上であり、好ましくは35 g/g以上、さらには40 g/g以上のものが主流であったが、本発明では、あえて無加圧下吸水倍率を従来の吸水性樹脂より低倍率の狭い範囲に制御することで、本発明の新規な粒子状吸水剤を与える事が見出された。

さらに、同様に、表面処理後の吸水剤の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する加圧下吸収倍率（60分値）が15～27 g/g、好ましくは17～25 g/gであるように制御されることが好ましい。

吸水剤の吸水倍率の制御は、表面処理剤の量や反応条件などを適宜制御することで達成され、好ましくは表面表面処理前の吸水性樹脂の吸水倍率を40～15 g/g、さらには35～16 g/g、30～17 g/gの範囲に架橋密度を調整して重合し、その表面処理前の粒度を上記範囲に制御すればよい。

（本発明の吸水剤）

上記して得られた本発明の吸水剤は、4.83 kPaという高加圧下での加圧下吸水倍率（Absorbency against pressure/略称AAP）において、被吸収液の塩濃度の影響を殆ど受けないという優れた吸水剤である。すなわち、実用において、尿の塩濃度にかかわらず一定の吸水性能を示すため、使用時の塩濃度のふれやオムツ中での塩濃度の変化に拘らず、一定の吸水を示すために常に高物性を示す。

本発明の吸水剤は、水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、850 μm未満で106 μm以上（好ましくは150 μm以上）の粒子径を有する粒子が90～100質量%であり、より好まし

くは $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上、さらには98質量%以上とされる。また、吸水性樹脂の質量平均粒子径は、好ましくは $200\sim 700\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\sim 600\mu\text{m}$ である。

$150\mu\text{m}$ 未満の粒子が10質量%を超える場合、吸水時に血液や尿等の吸収体への液の拡散性が阻害され、また、吸収体としての使用時に空気との接触面積が増加するので吸水剤が可溶化しやすくなるので好ましくない。 $850\mu\text{m}$ を超える粒子が10質量%を超える場合は、吸水剤の吸水速度が遅くなるので好ましくない。

さらに、上記の特定の粒子径に加えて、本発明の吸水剤は塩濃度にかかわらず一定の加圧下吸収倍率を示す。加圧下吸収倍率は種類の塩濃度(0~0.90質量%の塩化ナトリウム水溶液)の吸収液で荷重4.83kPaで評価され、この特定の加圧下吸収倍率が最も実使用での尿の濃度の変化に対応していることが見出された。

すなわち、本発明の吸水剤は上記の特定粒度に加えて、さらに必須に下記式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が0.60以上である吸水剤である。

式1

$$(\text{塩濃度吸収指数}) = (\text{一定塩濃度水に対する} 4.83 \text{ kPa での加圧下吸収倍率}) / (\text{一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率})$$

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である。

【0043】

第一塩濃度吸収指数は好ましくは0.70以上、さらに好ましくは0.80以上、より好ましくは0.90以上であり、特に好ましくは0.95以上である。第一塩濃度吸収指数が0.60未満である場合、尿の塩濃度の変化やオムツ中での尿拡散にともなう塩濃度の変化(低下)にともなって、吸水性樹脂(吸水塩濃度による加圧下吸収倍率の変化(フレ))が大きく、実使用での十分な性能を発揮できず好ましくない。第一塩濃度吸収指数の上限が高すぎても、同様の現状が見られ、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。(なお、上記の指数0.60は0.600と同義語であり、以下、塩濃度吸収指数な

いし耐塩性指数で少数点2桁のゼロは省略する)

さらに、好ましくは本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて下記の物性をさらに示すことで、より尿の塩濃度の変化やオムツ中での尿拡散にともなう塩濃度の変化(低下)に対しても安定的な尿の吸収を示す。

【0044】

すなわち、本発明の吸水剤は好ましくは、第二塩濃度吸収指数(上記の式1で該一定塩濃度水が0.1質量%塩化ナトリウム水である)が0.80以上である。第二塩濃度吸収指数は好ましくはより好ましくは0.90以上であり、特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。

また、本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、第三塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.3質量%塩化ナトリウム水である)、第四塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.5質量%塩化ナトリウム水である)、第五塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.7質量%塩化ナトリウム水である)、第六塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.9質量%塩化ナトリウム水である)の何れかが0.90以上である、吸水剤である。これら第三～第六塩濃度吸収指数において、その値は特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。

また、本発明の吸水剤は上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、平均塩濃度吸収指数(第1塩濃度吸収指数から第6塩濃度までの平均)が0.90以上であり、その値は特に好ましくは0.95以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。さらに、上記の平均塩濃度吸収指数の標準偏差は好ましくは0～0.100、より好ましくは0～0.50の範囲である。

また、本発明の吸水剤は、上記の特定粒度と第一塩濃度吸収指数に加えて、さらに好ましくは、下記式2で規定される耐塩性指数において、第一耐塩性指数が0.40以上である。

【0045】

式2

(耐塩性指数) = (一定塩濃度での無荷重下吸収倍率) / (イオン交換水に対する無荷重下吸収倍率)

ただし、第一耐塩性指数は式1で、一定塩濃度が0.10質量%塩化ナトリウム水溶液である。上記耐塩性指数の上限は好ましくは0.50以上であり、その上限は通常1.20以下、さらには1.10以下の範囲である。

【0046】

本発明の吸水剤の無加圧下吸収倍率は前述の範囲(15~27 g/g)に調整される。また、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無荷重下吸収倍率(60分値)が15~27 g/gであり、好ましくは15~25 g/g、さらに好ましくは15~20 g/gである。

【0047】

さらに本発明の吸水剤は、ゲル通液指数(Gel Permeability Index/略称GPI、単位： $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)が10以上であることが好ましい。本発明者は従来の吸水剤の問題を鋭意検討した結果、従来の吸水剤では前記ゲル通液指数(GPI)が塩濃度(生活環境や吸収体中での液の移動とイオン交換に伴う塩濃度変化)や圧力(体重や姿勢による荷重変化)の上昇で大きく低下し、膨潤後、尿等の吸収液に対する通液性に非常に大きな影響を与えることが見出された。しかし、本発明の吸水剤では塩濃度の変化や圧力の変化(有無)に関わらず、ゲル間の通液性が安定的に良好であり、よって、本発明の吸水剤を用いた場合、吸収体に液を十分に行き渡らせ(液拡散面積の向上)、さらに、吸収体の吸液量を増大させ、液の漏れを防止する。GPIは、より好ましくは15(単位： $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)以上、さらに好ましくは20(単位： $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)以上である。なお、GPIについては実施例で後述する。

【0048】

すなわち、本発明の吸水剤はGPIが2.07kPaでイオン交換水に対して10(単位： $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)以上、好ましくは15(単位： $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)以上、さらに好ましくは20(単位： $10^{-7} \times$

$\text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) を示し、従来の吸水剤の 0~1 に比べて格段の G P I 値を示し、圧力に対する低下も少ない。また、G P I が 2.07 kPa での 0.3~0.9 質量% の塩化ナトリウム水溶液に対しても、10 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) 以上、好ましくは 20 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)、より好ましくは 50 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) 以上、さらに好ましくは 100 以上、特に好ましくは 150 以上の G P I を示し、従来の 0~数十に比べて格段の G P I 値を示し、これらの塩濃度に対する低下も少ない。さらに、G P I が 4.83 kPa での 0.7 質量% の塩化ナトリウム水溶液に対して、10 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) 以上、好ましくは 15 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) 以上、さらに好ましくは 20 (単位: $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) を示し、従来の吸水剤の 0~1 に比べて格段の G P I 値を示し、これらの塩濃度に対する低下も少ない。特に、2.07 kPa での 0.3~0.9 質量% の塩化ナトリウム水溶液に対する G P I 値は変化が少なく安定し、かつ 150 以上と高い値を示す。これらの吸水剤は圧力や塩濃度の変化に関わらず、安定的に高い G P I を示し、吸収体として実使用した場合も優れた吸収性能 (高い拡散面積と高い吸収量) を発揮する。

【0049】

本発明の吸水剤は好ましくは水不溶性微粒子をさらに含む。

さらに、本発明の吸水剤は好ましくはイオン交換水に対するイオン交換水に対する 4.83 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 50 g/g 以上、より好ましくは 60 g/g 以上、さらに好ましくは 70 g/g 以上という脅威の吸水能を示す。

すなわち、本発明は、以下の新規な吸水剤をも提供する。

水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、850 μm 未満で 106 μm 以上の粒子径を有する粒子が 90 質量% 以上であり、イオン交換水に対する 4.83 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 50 g/g 以上である吸水剤を提供する。かかる吸水剤はイオン交換水に対して従来になく高い吸水能であり、低い塩濃度で特に優れた吸水能を示す。かかる吸水剤は、好ましくは、前述の塩濃度吸収指数、耐塩性指数、平均塩濃度吸収

指数およびその標準偏差、ゲル通液指数を示す。

(その他添加剤)

本発明においては、表面処理としての表面架橋とは別に、必要に応じてさらに添加剤を加えてもよい。すなわち、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエチレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を添加する等、吸水性樹脂に種々の機能を付与するための添加工程、好ましくは表面への添加工程を含んでもよい。

これらの添加剤の使用量は吸水性樹脂100質量部に対して通常0～30質量部、好ましくは0～10質量部の範囲、より好ましくは0～1質量部の範囲である。

(吸水剤の用途)

本発明の吸水剤は塩濃度にかかわらず安定的に吸収を示すため、農園芸保水剤、工業用保水剤、吸湿剤、除湿剤、建材などで広く用いられるが、特に好ましくは、紙おむつ、生理用ナプキンなどに代表される、糞、尿ないし血液の吸収用衛生材料用いられる。

すなわち、本発明の吸水剤は各種物性にバランスよく優れ安定しているため、吸収用衛生材料としては、コア濃度比（下記式3）で規定される吸水剤の濃度（吸水性樹脂および繊維基材の合計に対する吸水性樹脂の重量比）が高濃度、好ましくは30～100質量%、より好ましくは40～100質量%の範囲、さらに好ましくは50～95質量%で使用可能である。

【0050】

式3 (コア濃度比) = (吸水剤の質量) / ((吸水剤の質量) + (繊維材料の質量))

また、衛生材料中の吸収体（吸収コア/吸水剤を複合化して成型したものを指す）の構造は特に制限はなく、例えば、シート状に成形した親水性繊維材料の間に吸水剤を配する、いわゆるサンドイッチ構造の吸収体や、親水性繊維材料と吸水剤を混合したものを成形した、いわゆるブレンド構造の吸収体が挙げられる。

【0051】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例等に限定されるものではない。また、特に記載ない場合、「部」は質量部（重量部）を意味する。

なお、測定は25℃±1℃の気温および液温で行い、部屋の雰囲気は常圧、50%未満の相対湿度で行なった。

(1) 吸収溶液の調整

本発明では吸水性樹脂ないし吸水剤の吸収特性を評価するために、下記濃度を有する塩濃度の異なるイオン交換水ないし塩化ナトリウム水溶液を使用した。

吸収溶液S0：イオン交換水

吸収溶液S1：0.10質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S2：0.20質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S3：0.30質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S4：0.40質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S5：0.50質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S6：0.70質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

吸収溶液S7：0.90質量（重量）%塩化ナトリウム水溶液

(1) 吸収倍率（無加圧下で60分の吸収倍率（GV））

吸水性樹脂（または吸水剤）0.20gを不織布製の袋（60mm×60mm）に均一に入れ、前記S0～S7の吸収溶液中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W2（g）を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂（吸水剤）を用いないで行い、そのときの重量W1（g）を測定した。そして、これら重量W1、W2から、下式4に従って吸収倍率（g/g）を算出した。

式4

：吸収倍率（g/g）＝（重量W2（g）－重量W1（g））／吸水性樹脂の重量（g）

(2) 加圧下吸収倍率（AAP）

内径60mmのプラスチック支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュ標準篩（目開き $38\mu\text{m}$ ）を融着させ、該網上に吸水性樹脂ないし吸水剤0.9000gを均一に散布し、その上に、吸水性樹脂ないし吸水剤0.9000gを均一に散布し、その上に、吸水性樹脂ないし吸水剤に対して4.83kPa（0.7psi）の荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒に隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定一式の質量 W_a （g）を測定した。直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルター（株式会社相互理化学硝子製作所製、細孔直径100～120 μm ）を置き、前記吸収溶液をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。

【0052】

その上に直径90mmのろ紙1枚（ADVANTAEC東洋株式会社、品名：（JIS P 3801、No.2）、厚さ0.26mm、保留粒子径5 μm ）を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

【0053】

上記測定装置一式を前記湿ったろ紙上に載せ、液を荷重下で吸収させた。1時間後、測定装置一式を持ち上げ、その質量 W_b （g）測定した。そして W_a 、 W_b から、下式5に従って加圧下吸収倍率（g/g）を算出した。

式5：加圧下吸収倍率（g/g）

$$= (W_a (g) - W_b (g)) / \text{吸水性樹脂ないし吸水剤の質量} (0.9000 \text{ g})$$

（3）塩濃度吸収指数

本発明の塩濃度吸収指数1は、前記で求めた（2）各吸収液（S0、S1～S7）の加圧下吸収倍率と（1）無加圧下吸収倍率をもとに、下式に従って算出した。

式1

$$(\text{塩濃度吸収指数}) = (\text{一定塩濃度水に対する} 4.83 \text{ kPaでの加圧下吸収倍率}) / (\text{一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率})$$

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である。以下、同様に、第二塩濃度吸収指数（式1で該一定塩濃度水が0.10質量%塩

化ナトリウム水である)。第三塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.30質量%塩化ナトリウム水である)、第四塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.50質量%塩化ナトリウム水である)、第五塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.70質量%塩化ナトリウム水である)、第六塩濃度吸収指数(式1で該一定塩濃度水が0.90質量%塩化ナトリウム水である)。

(4) 耐塩性指数

前記(1)の測定結果をもとに、以下の式に従って求めた。

【0054】

式2

(耐塩性指数) = (一定塩濃度での無荷重下吸収倍率) / (イオン交換水に対する無荷重下吸収倍率)

ただし、第一耐塩性指数は式1で、一定塩濃度が0.10質量%塩化ナトリウム水溶液である。

(5) 重量(質量)平均粒子径

吸水性樹脂ないし吸水剤を850 μ m、600 μ m、500 μ m、425 μ m、300 μ m、212 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ mなどのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率を対数確率紙にプロットした。これにより、重量平均粒子径(D50)を読み取った。

【0055】

篩い分けは吸水性樹脂粉末ないし吸水剤10.00gを目開き850 μ m、600 μ m、500 μ m、425 μ m、300 μ m、212 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ mなどのJIS標準ふるい(The IIDA TESTING SIEVE:内径80mm)に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機(株式会社飯田製作所製ES-65型ふるい振盪機)により10分間分級した。なお、重量平均粒子径(D50)とは、米国特許5051259号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の50重量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

(6) 水可溶成分量(可溶分量)

250ml容量の蓋付きプラスチック容器に、0.900質量%塩化ナトリウ

ム水溶液の184.3gを測り取り、その水溶液中に吸水性樹脂ないし吸水剤1.00gを加え16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名:(JIS P 3801、No. 2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5 μ m)を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを、測り取り測定溶液とした。

はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量([bNaOH] ml、[bHCl] ml)を得た。

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量([NaOH] ml、[HCl] ml)を求めた。

例えば既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を下式により算出することができる。未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出する。

【0056】

式6 :

可溶分(重量%)

$$= 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

$$\text{中和率(mol\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) \times 100$$

(7) 吸収物品の性能評価(キューピー人形テスト)

性能評価用の吸収物品は下記の方法により作成した。まず、後述の実施例および比較例で得られた吸水性樹脂(吸水剤)50重量部と、木材粉碎パルプ50重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を、400メッシュ(目の大きさ38 μ m)に形成されたワイヤースクリーン上にバッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、120mm \times 400mmの大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力2kg/cm²(196.14kPa)で5秒間プレスすることにより、坪量が約0.047g/cm²の吸

収体を得た。続いて、不透液性のポリプロピレンからなり、いわゆるレッグギャザーを有するバックシート（液不透過性シート）、上記の吸収体、および、透液性のポリプロピレンからなるトップシート（液透過性シート）を、両面テープを用いてこの順に互いに貼着すると共に、この貼着物に2つのいわゆるテープファスナーを取り付けることにより、吸収物品（紙オムツ）を得た。

【0057】

上記の吸収物品を、いわゆるキューピー人形（体長55cm、重量5kg）に装着し、該人形をうつ伏せ状態にした後、吸収物品と人形との間にチューブを差込み、人体において排尿を行う位置に相当する位置に、1回当たり50mlの前記S0～S7から選ばれる所定の吸収溶液を、20分間隔で順次注入した。そして、注入した前記吸収溶液が吸収物品に吸収されなくなって外部に漏れ出した時点で、上記の注入動作を終了し、このときまでに注入した前記吸収溶液の量を測定した。前記各種S0～S7の吸収溶液に対して、それぞれ上記の測定を4回繰り返し、得られた4つの測定値の平均を求め、この値を前記各種S0～S7の吸収溶液に対するQP吸収量（g）として、それぞれ算出した。そして、キューピー（Kewpie Doll）人形テストでの吸収量（以下、QP吸収量）が多い程、吸収物品の性能が良好であると評価した。

上記吸収溶液の注入後、吸収物品の四隅を粘着テープで固定し、吸収物品の前記トップシートだけを切り出して除去し、液注入側から使用後の吸収体が観察できるような状態にした。続いて液注入側から見て、吸収体中で吸収に使用された吸収体部分の寸法を測定し、拡散率（%）を求めた。拡散率（%）は吸収体中に使用された部分の面積を全体の吸収体面積で除することにより算出した。上記の測定を4回繰り返し、得られた4つの測定値の平均を求め、この値を前記各種S0～S7の吸収溶液に対するQP拡散率（%）として、それぞれ算出した。そして、QP拡散率（%）が高い程、吸収物品の性能が良好であると評価した。

（8）ゲル通液指数（Gel Permeability Index/GPI）

特表平9-509591の生理食塩水流れ誘導性試験記載の装置を使用し、前記記載のイオン交換水および塩化ナトリウム水溶液S0～S7を膨潤溶液および通液溶液として使用した。

まず、図1に示す装置を用い、容器40に均一に入れた吸水剤(0.900g)を膨潤溶液中で所定の加圧下(0.3psi(2.07kPa)または0.7psi(4.83kPa))、60分間膨潤させ、ゲル44のゲル層の高さを記録し、次に膨潤させたときの圧力と同じ加圧下で、通液溶液を、一定の静水圧でタンク31から膨潤したゲル層を通液させる。なお、使用する通液溶液は、膨潤させる時に使用した膨潤溶液と同じ塩化ナトリウム濃度の水溶液を使用する。例えば、膨潤時に前記S0溶液を使用した場合は、通液溶液に前記S0溶液を使用した。

コンピューターと天秤を用い、時間の関数として20秒間隔でゲル層を通過する液体量を10分間記録する。膨潤したゲル44(の主に粒子間)を通過する流速 $F_s(t)$ は増加重量(g)を増加時間(s)で割ることによりg/sの単位で決定する。一定の静水圧と安定した流速が得られた時間を t_s とし、 t_s と10分間の間に得たデータだけを流速計算に使用して、 t_s と10分間の間に得た流速を使用して $F_s(t=0)$ の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算する。 $F_s(t=0)$ は $F_s(t)$ 対時間の最小2乗法の結果を $t=0$ に外挿することにより式7で計算される。

$$\begin{aligned}\text{式7:ゲル通液指数} &= (F_s(t=0) \times L_0) / (\rho \times A \times \Delta P) \\ &= (F_s(t=0) \times L_0) / 139506\end{aligned}$$

ここで、

$F_s(t=0)$: g/sで表した流速

L_0 : cmで表したゲル層の高さ

ρ : NaCl溶液の密度(g/cm³)

A : セル41中のゲル層上側の面積(28.27cm²)

ΔP : ゲル層にかかる静水圧(4920dyne/cm²)

およびGPI値の単位は(10⁻⁷×cm³×s×g⁻¹)である。

【0058】

図1に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管32の下端は、通液溶液33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の通液溶液33は、

コック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を補集する容器48が配置されており、補集容器48は上皿天秤49の上に設置されていた。セル41の内径は6cmであり、下部の底面にはNo. 400ステンレス製金網(目開き $38\mu\text{m}$)42が設置されていた。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には吸水剤あるいはその膨潤ゲルが、穴47へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター45が取り付けられてあった。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網43の上に設置した。

(参考例1)

プロトアネモネンおよびフルフラールがND(non-Detectable/1ppm未満)で且つp-メトキシフェノール50ppm(対アクリル酸)含有するアクリル酸を苛性ソーダで中和して得られた、71.3モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液4500g(単量体濃度39重量%)に、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)14.6gを溶解し反応液(1)とした。

次に、この反応液(1)を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液(1)を供給し、反応液(1)を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃~90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(1)を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その径が約5mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を50メッシュ(目開き $300\mu\text{m}$)の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。得られた乾燥重合体(1)を、振動ミルを用いて粉碎しさらに20メッシュ(目開き $850\mu\text{m}$)の金網で分級および調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粒子(a)を得た。

(参考例2)

プロトアネモネンおよびフルフラールがNDで且つp-メトキシフェノール50

p p m (対アクリル酸) 含有するアクリル酸を苛性ソーダで中和して得られた、60.0モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5200g (単量体濃度39重量%) に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数8) 11.7gを溶解し反応液(2)とした。

次に、この反応液(2)を参考例1と同様に脱気した後、参考例1のステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液(2)を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 2.88g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(2) (約5mmに細分化)を取り出し、ついで参考例1と同様に乾燥した。得られた乾燥重合体(2)を振動ミルで粉碎しさらに20メッシュ (目開き850 μ m) の金網で分級・調合することにより、不定形破砕状の吸水性樹脂粒子(b)を得た。

(参考例3)

プロトアネモネンおよびフルフラールがNDで且つp-メトキシフェノール50p p m (対アクリル酸) 含有するアクリル酸を苛性ソーダで中和して得られた、75.0モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5650g (単量体濃度37重量%) に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数8) 58.5gを溶解し反応液(3)とした。

次に、この反応液(3)を参考例1、2と同様に脱気した後、参考例1、2のステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液(3)を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 2.88g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(3) (約5mmに細分化)を取り出し、ついで参考例1、2と同様に乾燥した。得られた乾燥重合体(3)を振動ミルを用いて粉碎しさらに20メッシュ (目開き850 μ m) の金網で分級・調合することにより、不定形破砕状の吸水性樹脂粒子(c)を得た。

(参考例4)

プロトアネモネンおよびフルフラールがNDで且つp-メトキシフェノール50 ppm (対アクリル酸) 含有するアクリル酸を苛性ソーダで中和して得られた、75.0モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5330g (単量体濃度33重量%)に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数8) 4.4gを溶解し反応液(4)とした。

次に、この反応液(4)を参考例1~3と同様に脱気した後、参考例1~3のステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液(4)を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.88g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃~90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(4) (約5mmに細分化)を取り出し、ついで参考例1~3と同様に乾燥した。得られた乾燥重合体(4)を、振動ミルを用いて粉碎しさらに20メッシュ (目開き850 μ m)の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粒子(d)を得た。

(実施例1)

参考例1で得られた吸水性樹脂(a)100部に、プロピレングリコール0.5部と、1,4-ブタンジオール0.3部と、水3部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を220℃で90分間加熱処理することにより、表面処理された吸水性樹脂よりなる吸水剤(1)を得た。

(実施例2)

実施例1において吸水性樹脂(a)を用いる代わりに、参考例2で得られた吸水性樹脂(b)を使用する以外は同様の操作を行い、表面処理された吸水性樹脂よりなる吸水剤(2)を得た。

(実施例3)

参考例3で得られた吸水性樹脂(c)に100部に対して親水性二酸化珪素 (商品名アエロジル200; 日本アエロジル株式会社製) 0.3部をレディゲミキサー (レディゲ社製、タイプ:M5R) に投入し、330rpmで15秒間攪拌することにより、表面処理された吸水性樹脂よりなる吸水剤(3)を得た。

(実施例4)

実施例3において、親水性二酸化珪素の代わりにステアリン酸カルシウムを使用する以外は同様の操作を行い、表面処理された吸水性樹脂よりなる吸水剤（4）を得た。

（比較例1）

参考例1で得られた吸水性樹脂（a）100部に、プロピレングリコール0.5部と、1,4-ブタンジオール0.3部と、水3部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を210℃で40分間加熱処理することにより、表面処理された吸水性樹脂よりなる比較吸水剤（1）を得た。

（比較例2）

参考例4で得られた吸水性樹脂（d）100部にエチレングリコールジグリシジルエーテル0.02部と、1,4-ブタンジオール0.3部と、プロピレングリコール0.4部と水2部を混合した。上記混合物を195℃で50分加熱処理することにより、表面処理された吸水性樹脂よりなる比較吸水剤（2）を得た。

（比較例3）

比較例2において210℃で40分加熱処理する以外は同様の操作を行い、表面処理された吸水性樹脂よりなる比較吸水剤（3）を得た。

（比較例4）

参考例3で得られた吸水性樹脂（c）を、表面架橋剤を混合せずに220℃で90分間加熱処理することにより、比較吸水剤（4）を得た。

（結果）

吸水性樹脂（a）～（d）の0.90質量％塩化ナトリウム水溶液の無加圧下吸収倍率と可溶分量、粒度について表1に示す。

表面処理された吸水性樹脂よりなる吸水剤（1）～（4）、比較吸水剤（1）～（4）、および比較として吸水性樹脂（c）の前記吸収溶液に対する無加圧下吸水倍率を表2・3に、加圧下吸収倍率と塩濃度吸収指数、塩濃度吸収指数の平均値と標準偏差を表4・5・6・7に示す。

【0059】

また、吸水剤（1）（2）および比較吸水剤（1）（2）（3）を用いた吸収物品の性能評価（QP吸収量）結果を表8に示す。吸収溶液S6（0.7質量（

重量) %塩化ナトリウム水溶液) を使用した場合の、吸水剤 (1) と比較吸水剤 (3) の圧力 (0.3 psi (2.07 kPa) および 0.7 psi (4.83 kPa)) でのゲル通液指数を表 9 に示す。吸水剤 (1) と比較吸水剤 (3) の吸収溶液 S0、S3、S6、S7 を使用した場合の圧力 0.3 psi (2.07 kPa) におけるゲル通液指数を表 10 に示す。吸水剤 (1) および比較吸水剤 (1) (3) を用いた吸収物品の性能評価 (QP 拡散率) 結果を表 11 に示す。

【0060】

【表1】

	吸水性樹脂(a)	吸水性樹脂(b)	吸水性樹脂(c)	吸水性樹脂(d)
GV g/g (0.9%塩化ナトリウム水溶液)	32.0	30.0	20.1	40.0
可溶分量 (%)	10.0	9.0	2.0	12.0
粒度(wt%)				
500 μm pass	94	96	96	93
300 μm pass	24	26	26	25
150 μm pass	3	2	5	4
106 μm pass	1	1	2	3
質量平均粒度D50(μm)	350	340	340	350

【0061】

【表2】

無加圧下吸収倍率(g/g) 塩化ナトリウム濃度(wt%)	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	吸水剤(4)
0.00	73.8	68	56.8	58.0
0.10	45	43	39.7	44.0
0.20	36.3	35	33.5	38.0
0.30	30.9	29	31.6	33.0
0.40	24.7	24	29.8	30.0
0.50	23.2	22	27.1	27.0
0.70	20.1	19	24	24.0
0.90	18	17	20.1	20.0
吸水性樹脂の粒度(wt%)				
500 μ m pass	95	96	95	93
300 μ m pass	24	26	25	25
150 μ m pass	2	3	4	4
106 μ m pass	1	1	3	3
平均粒度D50(μ m)	350	340	350	350

【0062】

【表3】

無加圧下吸収倍率(g/g)		比較吸水剤(1) 比較吸水剤(2) 比較吸水剤(3) 比較吸水剤(4) 吸水性樹脂(c)				
塩化ナトリウム濃度(wt%)						
0.00		130.2	281.6	207.5	55.9	61.9
0.10		56.4	111	82.4	43.2	44.2
0.20		45.7	87.3	63.5	36.7	37.7
0.30		38.7	69.6	56.3	33.1	32.9
0.40		34.8	62	50.1	28.7	29.7
0.50		32.8	57.8	45.0	27.8	26.4
0.70		28.1	51.8	38.6	24.6	22.3
0.90		28	47.7	32.0	21.1	20.1
吸水性樹脂の粒度(wt%)						
500 μ m pass		95	93	97	96	96
300 μ m pass		24	26	25	26	26
150 μ m pass		3	4	4	5	5
106 μ m pass		2	2	3	3	2
平均粒度D50(μ m)		350	350	340	340	340

【0063】

【表 4】

加圧下吸収倍率(AAP) g/g	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	吸水剤(4)
塩化ナトリウム濃度(wt%)				
0.00	71.7	70.0	46.7	51.0
0.10	40.6	42.0	36.4	38.0
0.20	32.4	33.0	29.4	30.0
0.30	28.5	30.0	27.7	29.0
0.40	25.4	25.8	24.7	25.2
0.50	23.9	24.0	23.8	24.1
0.70	21.5	22.0	21.3	21.4
0.90	18.6	19.0	18.0	18.3

【0064】

【表5】

加圧下吸収倍率(AAP) g/g 塩化ナトリウム濃度(wt%)	比較吸水剤(1)	比較吸水剤(2)	比較吸水剤(3)	比較吸水剤(4)	吸水性樹脂(c)
0.00	66.4	12.1	39.8	31.5	19.1
0.10	45.2	10.3	43.9	24.1	23.9
0.20	37.7	9.4	38.0	20.5	19.8
0.30	33.2	9.4	33.2	20.9	19.2
0.40	30.9	8.6	29.0	20.4	18.1
0.50	28.7	8.4	28.3	20.7	17.0
0.70	25.8	8.3	26.1	18.1	17.0
0.90	24.0	7.6	25.0	18.3	17.0

【0065】

【表6】

塩濃度吸収指数	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	吸水剤(4)
塩化ナトリウム濃度(wt%)				
0.00	0.97	1.03	0.82	0.88
0.10	0.90	0.98	0.92	0.86
0.20	0.89	0.94	0.88	0.79
0.30	0.92	1.03	0.88	0.88
0.40	1.03	1.08	0.83	0.84
0.50	1.03	1.09	0.88	0.89
0.70	1.07	1.16	0.89	0.89
0.90	1.03	1.12	0.90	0.92
塩濃度吸収指数の平均	0.98	1.05	0.87	0.87
塩濃度吸収指数の標準偏差	0.0041	0.0045	0.0009	0.0013

【0066】



【表 4】

加圧下吸収倍率(AAP) g/g	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	吸水剤(4)
塩化ナトリウム濃度(wt%)				
0.00	71.7	70.0	46.7	51.0
0.10	40.6	42.0	36.4	38.0
0.20	32.4	33.0	29.4	30.0
0.30	28.5	30.0	27.7	29.0
0.40	25.4	25.8	24.7	25.2
0.50	23.9	24.0	23.8	24.1
0.70	21.5	22.0	21.3	21.4
0.90	18.6	19.0	18.0	18.3

【0064】

【表5】

加圧下吸収倍率(AAP) g/g 塩化ナトリウム濃度(wt%)	比較吸水剤(1)	比較吸水剤(2)	比較吸水剤(3)	比較吸水剤(4)	吸水性樹脂(c)
0.00	66.4	12.1	39.8	31.5	19.1
0.10	45.2	10.3	43.9	24.1	23.9
0.20	37.7	9.4	38.0	20.5	19.8
0.30	33.2	9.4	33.2	20.9	19.2
0.40	30.9	8.6	29.0	20.4	18.1
0.50	28.7	8.4	28.3	20.7	17.0
0.70	25.8	8.3	26.1	18.1	17.0
0.90	24.0	7.6	25.0	18.3	17.0

【0065】

【表6】

塩濃度吸収指数	吸水剤(1)	吸水剤(2)	吸水剤(3)	吸水剤(4)
塩化ナトリウム濃度(wt%)				
0.00	0.97	1.03	0.82	0.88
0.10	0.90	0.98	0.92	0.86
0.20	0.89	0.94	0.88	0.79
0.30	0.92	1.03	0.88	0.88
0.40	1.03	1.08	0.83	0.84
0.50	1.03	1.09	0.88	0.89
0.70	1.07	1.16	0.89	0.89
0.90	1.03	1.12	0.90	0.92
塩濃度吸収指数の平均	0.98	1.05	0.87	0.87
塩濃度吸収指数の標準偏差	0.0041	0.0045	0.0009	0.0013

【0066】

【表7】

塩濃度吸収指数	比較吸水剤(1)	比較吸水剤(2)	比較吸水剤(3)	比較吸水剤(4)	吸水性樹脂(c)
塩化ナトリウム濃度(wt%)					
0.00	0.51	0.04	0.19	0.56	0.31
0.10	0.80	0.09	0.53	0.56	0.54
0.20	0.82	0.11	0.60	0.56	0.53
0.30	0.86	0.14	0.59	0.63	0.58
0.40	0.89	0.14	0.58	0.71	0.61
0.50	0.88	0.15	0.63	0.74	0.64
0.70	0.92	0.16	0.68	0.74	0.76
0.90	0.86	0.16	0.78	0.87	0.85
塩濃度吸収指数の平均	0.82	0.12	0.57	0.67	0.60
塩濃度吸収指数の標準偏差	0.0146	0.0014	0.0256	0.0110	0.0229

【0067】

【表8】

QP吸収量(g)		吸水剤(1)	吸水剤(2)	比較吸水剤(1)	比較吸水剤(2)	比較吸水剤(3)
吸収溶液	塩化ナトリウム濃度(wt%)					
S0	0.00	300	300	225	90	90
S1	0.10	290	300	230	100	100
S2	0.20	285	290	230	100	230
S3	0.30	280	285	235	90	235
S4	0.40	275	270	240	90	240
S5	0.50	265	270	240	90	240
S6	0.70	250	260	250	80	250
S7	0.90	260	250	270	80	270
総QP吸収量(g)		2205	2225	1920	720	1655

【0068】

【表 9】

0.7質量%塩化ナトリウム水溶液でのGPI ($10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)		
圧力(kPa)	吸水剤(1)	比較吸水剤(1)
2.07	210	30
4.83	30	4

【0069】

【表10】

2.07kPa圧力下でのGPI ($10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$)		吸水剤(1)	比較吸水剤(1)
吸収溶液	塩化ナトリウム濃度(wt%)		
S0	0.00	22	1
S3	0.30	191	21
S6	0.70	210	30
S7	0.90	242	30

【0070】

【表11】

GP拡散率 (%)	吸水剤(1)		比較吸水剤(1)	比較吸水剤(3)
	塩化ナトリウム濃度(wt%)	吸水剤(1)		
吸収溶液				
S0	0.00	85	57	26
S3	0.30	83	58	29
S6	0.70	67	60	58
S7	0.90	64	60	60

【0071】

【発明の効果】

水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が

0.60以上である吸水剤が、塩濃度の変化によらず一定の吸収が可能のため従来以上の優れた粒子状吸水剤であることを見出した。

また、塩濃度変化や圧力変化によらず、優れたゲル通液指数を有するため、吸収体に本発明の吸水剤を使用した場合に吸収体全体に液を十分に行き渡らせ、吸液量を増大させる。

そのため、液の漏れを防止するという効果が著しく向上することを見出した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ゲル通液指数の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

【符号の説明】

- 31 タンク
- 32 ガラス管
- 33 0.69重量%塩化ナトリウム水溶液
- 34 コック付きL字管
- 35 コック
- 40 容器
- 41 セル
- 42 ステンレス製金網
- 43 ステンレス製金網
- 44 膨潤ゲル
- 45 ガラスフィルター
- 46 ピストン
- 47 ピストン中の穴
- 48 補集容器
- 49 上皿天秤
- 51 ガラス容器
- 52 分散機
- 53 上側クランプ
- 54 下側クランプ

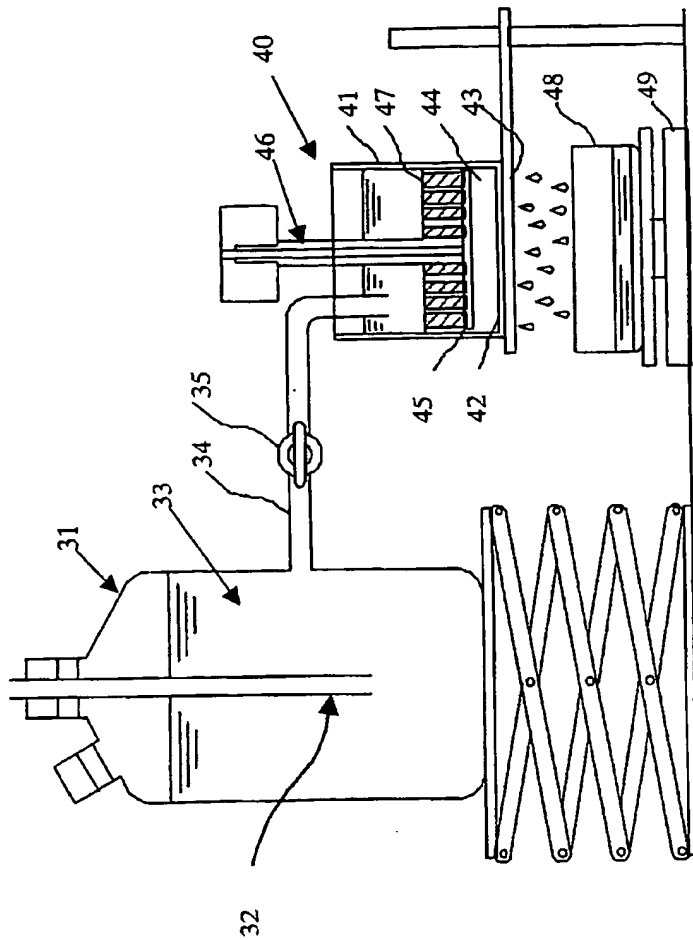
特歴 03-068579

46/E

出証特2004-3035685

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

使用条件にかかわらず高性能を示す、おむつなどの実使用に対応した粒子状吸水剤。

【解決手段】

水溶性不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、 $850\mu\text{m}$ 未満で $106\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子が90質量%以上であり、下記式1で規定される塩濃度吸収指数において、第一塩濃度吸収指数が0.60以上である粒子状吸水剤。

式1

(塩濃度吸収指数) = (一定塩濃度水に対する4.83 kPaでの加圧下吸収倍率) / (一定塩濃度水に対する無荷重下吸収倍率)

ただし、第一塩濃度吸収指数は式1で該一定塩濃度水がイオン交換水である

【選択図】 なし

特願2003-068579

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-068579
受付番号	50300415453
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月18日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004628
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
【氏名又は名称】	株式会社日本触媒

次頁無